

R7

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-229614

(43)Date of publication of application : 15.08.2003

(51)Int.Cl.

H01L 43/08
G01R 33/09
G11B 5/39
H01F 10/20
H01F 10/32
H01L 27/105

(1)Application number : 2002-028508

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP
INOMATA KOICHIRO

(2)Date of filing : 05.02.2002

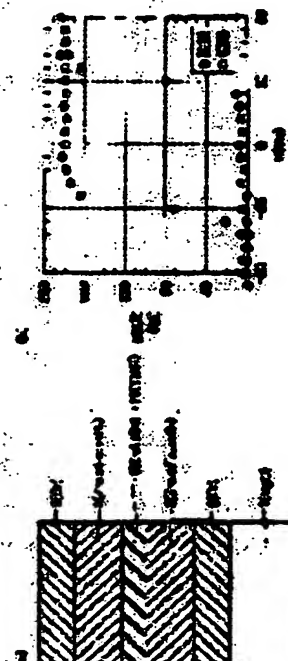
(72)Inventor : KUROIWA TAKEHARU
OSANAGA TAKASHI
TAKADA YUTAKA
INOMATA KOICHIRO

(4) MAGNETIC MATERIAL, MAGNETORESISTANCE EFFECT DEVICE USING SUCH MAGNETIC MATERIAL AND MAGNETIC DEVICE USING SUCH MAGNETO RESISTIVE EFFECT DEVICE

(7)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic material using a new half metal, to provide a magnetoresistance effect device in which a high tunnel magneto resistance effect can be obtained by producing the magnetoresistance effect device by using such a magnetic material, and further to provide a magnetic device using such a magneto resistance effect device.

SOLUTION: The magnetoresistance effect device is provided with a fixed layer 3 composed of a ferromagnetic substance, an insulating layer 4 formed on that fixed layer, and a free layer 5 formed on that insulating layer and composed of a ferromagnetic substance. Any one of or both the fixed layer 3 and the free layer 5 are each composed of a metal oxide having a spinel structure expressed by $MxFe_{3-x}O_4$ and (x) fills the condition of $0 < x < 0.5$.



LEGAL STATUS

Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-229614

(P2003-229614A)

(43) 公開日 平成15年8月15日 (2003.8.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 1 L 43/08		H 0 1 L 43/08	Z 2 G 0 1 7
G 0 1 R 33/09		G 1 1 B 5/39	M 5 D 0 3 4
G 1 1 B 5/39		H 0 1 F 10/20	5 E 0 4 9
H 0 1 F 10/20		10/32	5 F 0 8 3
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-28508 (P2002-28508)

(22) 出願日 平成14年2月5日 (2002.2.5)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(71) 出願人 501367303

猪俣 浩一郎

宮城県仙台市青葉区栗生1丁目7番地の12

(72) 発明者 黒岩 丈晴

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外4名)

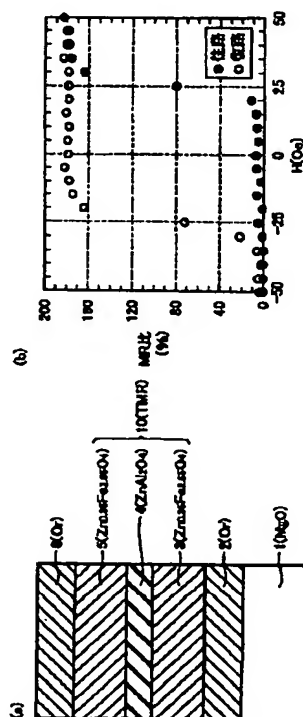
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性材料、この磁性材料を用いた磁気抵抗効果素子、およびこの磁気抵抗効果素子を用いた磁気デバイス

(57) 【要約】

【課題】 新しいハーフメタルを用いた磁性材料を提供し、これを用いて磁気抵抗効果素子を製作することによって、高いトンネル磁気抵抗効果が得られる磁気抵抗効果素子を提供し、さらにはこの磁気抵抗効果素子を用いた磁気デバイスを提供する。

【解決手段】 強磁性体からなる固定層3と、その固定層の上に形成された絶縁層4と、その絶縁層の上に形成された強磁性体からなるフリー層5とを備え、これら固定層3とフリー層5のいずれかまたは両方が、 $M_xFe_{3-x}O_4$ で表わされるスピネル構造を有する金属酸化物からなり、MはZnまたはMnのいずれかであり、かつxは $0 < x < 0.5$ を満たしている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物を含む磁性材料であって、前記金属酸化物は、一般式 $M_xFe_{3-x}O_4$ で表わされるスピネル構造を有し、

MはZnまたはMnのいずれかであり、かつxは $0 < x < 0.5$ を満たす、磁性材料。

【請求項2】 第1の強磁性体層と、前記第1の強磁性体層の上に形成された絶縁層と、前記絶縁層の上に形成された第2の強磁性体層とを含む磁気抵抗効果素子であって、

前記第1の強磁性体層と前記第2の強磁性体層のうちの少なくとも一方が、一般式 $M_xFe_{3-x}O_4$ で表わされるスピネル構造を有する金属酸化物を含んでおり、MはZnまたはMnのいずれかであり、かつxは $0 < x < 0.5$ を満たしている、磁気抵抗効果素子。

【請求項3】 絶縁層中に粒状の磁性材料を散在させたグラニューラ構造を有する磁気抵抗効果素子であって、前記磁性材料が、一般式 $M_xFe_{3-x}O_4$ で表わされるスピネル構造を有する金属酸化物を含んでおり、MはZnまたはMnのいずれかであり、かつxは $0 < x < 0.5$ を満たしている、磁気抵抗効果素子。

【請求項4】 請求項2または3に記載の磁気抵抗効果素子を備えた、磁気デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スピネル構造を有する金属酸化物からなる磁性材料に関し、さらにこの磁性材料を用いた磁気抵抗効果素子、およびこの磁気抵抗効果素子を用いた磁気デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】磁気抵抗効果とは、強磁性体に磁場を印加した場合にその電気抵抗が変化する現象のことをいう。この磁気抵抗効果を利用したものとして、磁気センサや磁気ヘッドなどが挙げられる。従来、これらに用いられる磁性材料として、Fe-Ni合金であるパーマロイ薄膜などがあった。このパーマロイ薄膜の磁気抵抗変化率は2~3%程度と低く、十分な感度を得られていなかった。

【0003】一方、近年、新しいメカニズムに基づく非常に大きな磁気抵抗効果を示す磁気抵抗効果素子として、GMR (Giant Magnetoresistance) が注目されている。GMRは、磁性層と非磁性層とを数nm程度の周期で交互に積層し、非磁性層を介して相対する位置にある磁性層の磁気モーメントを反平行状態で磁気的に結合した人工格子膜である。このGMRとしては、たとえばFe/Crの人工格子膜 (M. N. Baibich et al., Physical Review Letters, Vol. 61, No. 21, pp. 2472-2475, The American Physical Society, 1988年発行) や、Co

/Cuの人工格子膜 (S. S. P. Parkin et al., Physical Review Letters, Vol. 66, No. 16, pp. 2152-2155, The American Physical Society, 1991年発行) などが見出されている。

【0004】また、小さな磁場でスピンをスイッチできるGMRとしては、非磁性金属層を介して強磁性体層を積層したスピバルブ膜が知られている。このGMRでは、強磁性体層間の交換結合がなくなる程度に非磁性金属層の膜厚を大きくし、かつ一方の強磁性体層に接するようにFeMnやIrMnなどの反強磁性膜を配置して交換結合させている。これにより、反強磁性膜に接する強磁性体層 (固定層) の磁気モーメントが固定され、他方の強磁性体層 (フリー層) のスピンを外部磁場によって容易にスイッチできるようになる。このスピバルブ膜を磁気抵抗効果素子として用いることにより、上述の人工格子膜よりも高い感度の磁気抵抗効果素子を構成することが可能となる。

【0005】以上において説明した磁気抵抗効果素子は、膜面と平行な方向に電流を流した場合に磁気抵抗効果が得られるものであるが、一方で膜面に対して垂直な方向に電流を流した場合に磁気抵抗効果が得られる磁気抵抗効果素子も知られている (W. P. Pratt et al., Physical Review Letters, Vol. 66, No. 23, pp. 3060-3063, The American Physical Society, 1991年発行)。

【0006】また、2層の強磁性体層の間に薄い絶縁層を設けることにより、高い磁気抵抗効果が得られるTMR (Tunnel Magnetoresistance) が見出されている (T. Miyazaki et al., Journal of Magnetism and Magnetic Materials 139, pp. 231-234, Elsevier Science B. V., 1995年発行)。このTMRにおける磁気抵抗効果は、膜面に対して垂直な方向のトンネル電流の大きさがフリー層のスピンの方向により異なることを利用したものであり、特にトンネル磁気抵抗効果と呼ばれている。

【0007】さらには、絶縁層を2つ備えた強磁性体層/絶縁層/強磁性体層/絶縁層/強磁性体層の5層からなる強磁性2重トンネル磁気抵抗効果素子 (K. Inomata et al., Journal of Applied Physics, Vol. 87, No. 9, pp. 6064-6066, American Institute of Physics, 2000年発行) や、この強磁性2重トンネル磁気効果素子において中央の強磁性体を微粒子状にしたグラニューラ構造を有する強磁性2重トンネル磁気抵抗効果素子 (K. Inomata et al., Journal of Applied Physics, Vol. 73, No. 8, pp. 1143-1145, American Institute of Physics, 2000年発行) が、本発明者らによって提案されている。

【0008】上述のTMRにおける磁気抵抗変化率MRは、一般に強磁性体のスピン偏極率Pに依存し、理論上次式で与えられる。

【0009】

$$MR = 2P_1P_2 / (1 - P_1P_2) \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 P_1 は第1の強磁性体のスピン偏極率、 P_2 は第

2の強磁性体のスピン偏極率である。なお、スピン偏極

率とは、電気伝導に寄与する最外殻の電子のアップスピンとダウンスピンの偏り具合を表わすものであり、 $0 \leq P \leq 1$ の値をとる。現在得られている室温における最大の磁気抵抗変化率は、 CoFe 合金を用いた場合の0.5程度である。

【0010】TMRは温度安定性に優れ、使用温度範囲が広いという特徴があるため、既に磁気ヘッドや磁気センサに应用されており、最近では磁気記録素子（磁気抵抗効果メモリ、MRAM（Magnetic Random Access Memory）など）にも応用されつつある。

【0011】たとえば、MRAMではTMRをマトリクス状に配設し、このTMRの近傍に設けられた配線に電流を流すことによってTMRに磁場を印加し、フリー層の磁化の向きを平行／反平行に制御することによって、TMRにデータが書き込まれる。また、読出し時には、上述のトンネル磁気抵抗効果を用いて、TMRの膜面と垂直な方向に電流を流すことによってデータが検出される。しかし、MRAMでは、高密度化のために素子サイ

$$\text{MR比}(\%) = 100 \times (R_2 - R_1) / R_1 \dots\dots\dots (2)$$

で表わされる。

【0013】ごく最近、絶縁体の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ マトリクス中に $\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4$ 結晶粒を分散させたグラニューラ構造において、室温で158%という大きなTMRが観測された（P.Chen et al., Physical Review Letters, Vol. 87, No. 10, 107202, The American Physical Society, 2001年発行）。この材料は、 ZnO と $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用いてゾルゲル法で製作した混合粉末を1100℃で仮焼きした後に粉碎して得られた粉末をディスク状に圧縮成形し、1400℃で焼結したバルク材料である。しかしながら、グラニューラ構造であるため結晶粒の配向は不規則であり、したがって158%のTMRが発現する磁場は5kOe（ $\approx 3.93 \times 10^6 \text{ A/m}$ ）以上と非常に大きい。このため実用性の点で難があると思われる。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、新しいハーフメタルを用いた磁性材料を提供し、これを用いて磁気抵抗効果素子を製作することによって、高いトンネル磁気抵抗効果が得られる磁気抵抗効果素子を提供することにある、さらにはこの磁気抵抗効果素子を用いた磁気デバイスを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明に基づく磁性材料は、金属酸化物を含む磁性材料であって、金属酸化物は、一般式 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ で表わされるスピネル構造を有し、MはZnまたはMnのいずれかであり、かつxは $0 < x < 0.5$ を満たしている。

【0016】本発明者らは、より高い磁気抵抗効果の得られる磁性材料を開発すべくハーフメタルに着目し、鋭意研究を行ってきた。その結果、 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ で表わ

ズを小さくすると素子ばらつきに伴うノイズが増大し、現状の磁気抵抗変化率では不足するという問題がある。したがって、より大きな磁気抵抗変化率を示すTMRの開発が必要である。

【0012】（1）式からわかるように、 $P=1$ の磁性体を用いると無限に大きなTMRが期待される。 $P=1$ の磁性体は一般にハーフメタルと呼ばれ、これまでに、 NiMnSb 、 Fe_8O_4 、 CrO_2 、 $(\text{La-Sr})\text{MnO}_4$ 、 Th_2MnO_7 、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ など、種々のハーフメタルが開発されている。しかしながら、これらのハーフメタルを用いてTMRの製作が試みられたが、いずれも室温の磁気抵抗変化率は期待に反して小さく、10%程度に留まっている。なお、ここで実際に試作された磁気抵抗効果素子の磁気抵抗変化率（MR比）の算出は、フリー層の磁化の向きが固定層の磁化の向きと平行なときのトンネル抵抗を R_1 とし、反平行なときのトンネル抵抗を R_2 とすると、

されるスピネル構造を有する金属酸化物であって、MはZnまたはMnのいずれかであり、かつxは $0 < x < 0.5$ を満たした磁性材料において、高い磁気抵抗効果が得られることを知見し、本発明を完成させるに至った。本発明の最大の特徴は、上記組成とすることにより、室温において小さな磁場で高い磁気抵抗効果が得られるとともに、各種の磁気デバイスなどに応用する場合に実用可能な抵抗値である点にある。既知の磁性材料においては、高い磁気抵抗効果を有し、かつその抵抗値が実用可能な範囲内であるものは見出されていなかった。

【0017】本発明に基づく磁気抵抗効果素子は、第1の強磁性体層と、第1の強磁性体層の上に形成された絶縁層と、絶縁層の上に形成された第2の強磁性体層とを含む磁気抵抗効果素子であって、第1の強磁性体層と第2の強磁性体層のうちの少なくとも一方が、一般式 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ で表わされるスピネル構造を有する金属酸化物を含んでおり、MはZnまたはMnのいずれかであり、かつxは $0 < x < 0.5$ を満たしている。

【0018】このように、上述の磁性材料を用いて強磁性体層／絶縁層／強磁性体層の強磁性トンネル接合を製作することにより、高い磁気抵抗効果を有するトンネル磁気抵抗効果素子を提供することが可能になる。

【0019】また、本発明に基づく磁気抵抗効果素子は、絶縁層中に粒状の磁性材料を散在させたグラニューラ構造を有する磁気抵抗効果素子であって、磁性材料が一般式 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ で表わされるスピネル構造を有する金属酸化物を含んでおり、MはZnまたはMnのいずれかであり、かつxは $0 < x < 0.5$ を満たしている。

【0020】このように、絶縁層中に粒状の磁性材料を散在させたグラニューラ構造を有する磁気抵抗効果素子にあっても、粒状の磁性材料を上述の条件を満たす磁性

材料とすることにより、高い磁気抵抗効果が得られるようになる。

【0021】本発明に基づく磁気デバイスは、上述のいずれかの磁気抵抗効果素子を用いて構成されている。

【0022】このように、上述のいずれかの磁気抵抗効果素子を用いた磁気デバイスを製作することにより、高性能の磁気デバイスを提供することが可能になる。なお、磁気デバイスとしては、磁気ヘッドや磁気センサ、磁気抵抗効果メモリ、MRAMなどが考えられる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図を参照して説明する。

【0024】スピネル構造を有する金属酸化物の一種であるスピネルフェライトは、一般に MFe_2O_4 なる化学式で表わされ、その単位格子は、図1に示すような部分Iおよび部分IIが立体的に交互に配置された構造をとる。ここで、MはZn、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mg、Liなどの2価のイオンであり、Feは3価の鉄イオンである。スピネルフェライトの単位胞は、分子式 MFe_2O_4 で表わされる8個分のイオンから構成され、金属イオンの入る位置は結晶学的に異なるAサイトおよびBサイトの2つのサイトがある。

【0025】部分Iおよび部分IIを通じて、 O^{2-} イオンは面心立方パッキングを示す。部分Iでは、Oの8面体6配位の隙間(Bサイト)にFeイオンが位置し、部分IIでは、Oの4面体4配位の隙間(Aサイト)にMイオンが位置する。この金属イオンの入り方の違いで正スピネルと逆スピネルとがある。2価のイオンMがAサイトに入るものを正スピネル、Bサイトに入るものを逆スピネルという。したがって、正スピネルフェライトは $(M^{2+}) [Fe^{3+}_2] O_4$ 、逆スピネルフェライト $(Fe^{3+}) [Fe^{3+}M^{2+}] O_4$ となる。ここで()はAサイトを、[]はBサイトを表わす。正スピネルフェライトは、MがZn、Cd、Mnの場合のみであり、それ以外は逆スピネルフェライトであることが知られている。

【0026】スピネルフェライトでは、AサイトとBサイト間(A-B間)の負の交換相互作用が最も大きく、A-A間およびB-B間のそれは負の小さな値である。したがって、逆スピネルフェライトでは、 Mn^{2+} のスピンの大きさのみで磁化の値が決まる。一方、正スピネルフェライトでは、Mが非磁性元素の場合にはA-B間の交換相互作用は0であり、B-B間の負の交換相互作用によって反強磁性体となる。そのため、ZnフェライトやCdフェライトは反強磁性体である。

【0027】また、正スピネルフェライトにおいてMの量が1より小さい場合には、Mの不足した位置を Fe^{3+} が占めることになり、 $(M_xFe_{1-x}) [Fe_2] O_4$ となる。この結果、Mが非磁性元素でも $(1+x)$ 個の Fe^{3+} に相当する磁化が生じ、強磁性体となる。

【0028】一般に、酸化物磁性体はフント結合が大き

く、ハーフメタルを示すものが多い。スピネルフェライトの一種であるマグネタイト(Fe_3O_4)もハーフメタルであり、それを用いたトンネル磁気抵抗効果素子が製作されている。しかし、Feの酸化物は Fe_2O_3 の方が安定であるため、マグネタイトの製作は非常に困難であり、これが大きな磁気抵抗変化率が得られていない原因であると思われる。

【0029】本発明の磁性材料は、MがZn、Mnまたはこれらの混合体からなる正スピネルフェライト $M_xFe_{3-x}O_4$ ($0 < x < 0.5$)を用いるものであり、これによって室温にて大きなTMRが得られることを見出したことによる。なお、 $x=0$ のときはマグネタイトを表わす組成であるため製作が困難であり、 $x \geq 0.5$ ではキュリー点が室温以下になるため、室温にて大きな磁気抵抗変化率が得られない。また、MをZn、Mnおよびこれらの混合体に限ったのは、その他の材料では抵抗が大きすぎて磁気抵抗効果素子として使用するには実用的でないためである。

【0030】上述の磁性材料を用いたトンネル磁気抵抗効果素子としては、図2に示すように、半導体基板1の表面に多層積層されることによって形成されるものが考えられる。具体的には、強磁性体層3/絶縁層4/強磁性体層5からなるTMR10は、さらに下部電極層である導電体層2および上部電極層である導電体層6によって挟まれた多層積層構造を有している。また、スピナル膜として利用する場合には、たとえば半導体基板1側に位置する強磁性体層3と導電体層2の間に $FeMn$ や $IrMn$ などの反強磁性体層が設けられ、交換結合によって強磁性体層3の磁化方向が固定される。

【0031】また、他の磁気抵抗効果素子としては、図3に示したようなグラニュラー構造を有する磁気抵抗効果素子も考えられる。半導体基板1の表面に導電体層2を積層し、さらにその上に本発明の磁性材料からなる粒状の強磁性体層8を含む絶縁層7を積層する。さらにその上に導電体層6を積層することにより、磁気抵抗効果素子が構成される。さらには、多重トンネル接合なども考えられ、本発明の磁気抵抗効果素子としては、上述の組成の磁性材料を用いたトンネル磁気抵抗効果素子であればいかなる形態のものでよい。

【0032】また、磁気抵抗効果素子に応用する場合には、少なくとも1つの層が上述の組成の磁性材料を含んでいればよい。さらには、トンネル効果をもたらす絶縁体としては、 $ZnAl_2O_4$ 、 $MgAl_2O_4$ などのスピネル構造をもつ非磁性絶縁体、 Al_2O_3 などの酸化物、AINなどの窒化物、 CaF_2 などのフッ化物など、各種絶縁体を用いることが可能である。なお、トンネル磁気抵抗効果素子の製作にあたっては、スパッタ法、蒸着法、レーザアブレーション法、MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法などの通常の薄膜作製法を用いて作製することが可能である。

【0033】（実施例）以下、本発明の実施例について説明する。

【0034】（実施例1）図4（a）に示すように、本実施例では本発明に基づく磁性材料を含むトンネル磁気抵抗効果素子を製作した。具体的には、 MgO （100）基板上に各構成材料のターゲットを用いたレーザアブレーション法によって、 Cr （5nm）/ $\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.65}\text{O}_4$ （10nm）/ ZnAl_2O_4 （2nm）/ $\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.65}\text{O}_4$ （20nm）/ Cr （5nm）の多層積層膜を製作した。ここで、 Cr 層は下部および上部電極である導電体層、 ZnAl_2O_4 層はトンネル絶縁層である。成膜時に1000e（ $\approx 7.85 \times 10^4 \text{A/m}$ ）の磁界を印加して、膜面内に一軸異方性を導入した。この結果得られた試料を断面TEM（Transmission Electron Microscope）によって観察したところ、各素子膜はエピタキシャル成長していることが確認できた。

【0035】この積層膜をフォトリソグラフィを用いて微細加工し、 $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ の微小トンネル磁気抵抗効果素子を製作した。いわゆる4端子法を用いて磁気抵抗を測定した結果、上下の $\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.65}\text{O}_4$ 膜の保磁力差に伴う磁気抵抗効果曲線（図4（b）参照）が得られ、300e（ $\approx 2.36 \times 10^4 \text{A/m}$ ）という小さな磁場で室温におけるMR比は約180%と非常に大きい値を示した。これは、 $\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.65}\text{O}_4$ 膜のスピンの偏極率が非常に大きいことを意味し、ハーフメタルであることを示唆するものである。なお、図4（b）の測定結果においては、-500eから+500eにまで順次磁場の大きさと方向を変化させた往路と、+500eから-500eにまで変化させた復路とを示している。

【0036】（実施例2）図5（a）に示すように、本実施例では本発明に基づく磁性材料を含む、トンネル磁気抵抗効果素子を製作した。具体的には、 MgO （100）基板上にMBE法によって、 Cr （5nm）/ $\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.65}\text{O}_4$ （10nm）/ ZnAl_2O_4 （2nm）/ $\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.65}\text{O}_4$ （20nm）/ Cr （5nm）の多層積層膜を製作した。 Cr 層は下部および上部電極である導電体層、 ZnAl_2O_4 層はトンネル絶縁層である。成膜時に1000e（ $\approx 7.85 \times 10^4 \text{A/m}$ ）の磁界を印加して、膜面内に一軸異方性を導入した。この結果得られた試料を断面TEMによって観察したところ、各素子膜はエピタキシャル成長していることが確認できた。

【0037】この積層膜をフォトリソグラフィを用いて微細加工し、 $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ の微小トンネル磁気抵抗効果素子を製作した。いわゆる4端子法を用いて磁気抵抗を測定した結果、上下の $\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.65}\text{O}_4$ 膜の保磁力差に伴う磁気抵抗効果曲線（図5（b）参照）が得られ、300e（ $\approx 2.36 \times 10^4 \text{A/m}$ ）という小さな磁場で室温におけるMR比は約140%と非常に大きい値を示した。これは、 $\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.65}\text{O}_4$ 膜のスピ

ン偏極率が非常に大きいことを意味し、ハーフメタルであることを示唆するものである。

【0038】（実施例3）図6（a）に示すように、熱酸化Si基板上にマグネトロンスパッタ法を用いて、 Cr （5nm）/ $\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ （10nm）/ AlO_x （2nm）/ CoFe （5nm）/ IrMn （5nm）/ Cr （5nm）の多層積層膜を製作した。 AlO_x 膜はトンネル絶縁層であり、 Al をプラズマ酸化することで製作した。

【0039】この積層膜をフォトリソグラフィを用いて微細加工し、 $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ の微小トンネル磁気抵抗効果素子を製作した。いわゆる4端子法を用いて磁気抵抗を測定した結果、図6（b）に示す磁気抵抗効果曲線が得られ、500e（ $\approx 3.93 \times 10^4 \text{A/m}$ ）という小さな磁場で室温におけるMRは約75%と非常に大きい値を示した。これは、 $\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ 膜のスピンの偏極率が非常に大きいことを意味し、ハーフメタルであることを示唆するものである。

【0040】以上のように、本発明によれば非常に大きなトンネル磁気抵抗効果を有する磁気抵抗効果素子が得られるので、種々の磁気デバイスに応用することが考えられる。以下、その応用例を例示する。

【0041】（応用例1）図7は、本発明の磁気抵抗効果素子を磁気ヘッドに適用した場合を示す図である。磁気ヘッドは、基体22上にTMR10を含む再生ヘッドと、磁極23、コイル21、上磁極24からなる記録ヘッド26とから形成されている。この磁気ヘッドにより、記録媒体上に信号の書き込みや読み取りが行なわれる。

【0042】図8はこの再生ヘッドの構造を説明するための断面図である。図を参照して、強磁性体層3、絶縁層4、強磁性体層5からなるTMR10は、上下の電極層32および34に挟まれた構造をとり、さらにこれらを挟むようにシールド31および35が位置している。また、外部磁界の変化に応じて磁化方向が変化する強磁性体層5の磁氣的安定性を保つため、TMR10の近傍に永久磁石33が配置され、これらとTMR10とが絶縁膜を介して接続されている。

【0043】（応用例2）図9は、本発明の磁気抵抗効果素子を磁気センサに適用した場合を示す回路図である。磁気センサは、4個のTMR10でホイートストンブリッジ回路を構成し、そのうちの2個のTMRには磁気シールド41が施されている。本磁気センサのようにTMRを用いることにより、高い磁気抵抗変化率が得られることによって感度が向上するばかりでなく、2つの磁性層間に絶縁層を挟んだ構造であるため高抵抗化することが容易になる。また、マイクロメートルサイズの微小な素子でも十分な高抵抗が得られ、フォトリソグラフィによる高密度な実装が可能になるとともに消費電力の点でも有利になる。

【0044】（応用例3）図10は、本発明の磁気抵抗効果素子を磁気メモリ装置に適用した例を示す回路構成図である。ダイオード53とTMR10との積層体からなるメモリセルは、マトリックス状に配列されている。ダイオード53とTMR10との積層体はビットライン（BL）51上に形成され、ダイオード53の一端とビットライン51とが接続されている。TMR10の他端には、ビットライン51と直交して配置されたワードライン（WL）52が接続されている。

【0045】（応用例4）図11および図12は、本発明の磁気抵抗効果素子をMRAMに適用した場合の例を示す回路構成図およびメモリセル部分の断面図である。図12に示すように、シリコン基板60にゲート電極63、ソース／ドレイン領域65、66からなるトランジスタ64が形成されている。ゲート電極63は、読み出し用のワードライン（WL）を構成している。ゲート電極63上には、層間絶縁層を介して書き込み用のデジットライン（DL）62が形成されている。トランジスタ64のドレイン領域66にはコンタクトメタル67が接続され、さらにコンタクトメタル67には下地層68が接続されている。この下地層68上の書き込み用のデジットライン62の上方に対応する位置に、本発明のTMR10が形成されている。このTMR10上には、ビットライン61が接続されている。

【0046】図11に示すように、トランジスタ64とTMR10とからなるメモリセルはマトリックス状に配列されている。トランジスタ64のゲート電極を兼ねる読み出し用のワードライン63と、書き込み用のデジットライン62とは平行に配置されている。また、TMR10の他端（上部）と接続されたビットライン61は、ワードライン63およびデジットライン62と直交して配置されている。

【0047】以上のように、従来よりも大幅に高いMR比が得られる本発明の磁性材料を用いて磁気抵抗効果素子を構成し、さらにはこの磁気抵抗効果素子を用いて上記のような各種磁気デバイスを作製することにより、高性能の磁気デバイスを提供することが可能になる。

【0048】なお、今回開示した上記実施の形態はすべての点で例示であって、制限的なものではない。本発明の技術的範囲は特許請求の範囲によって画定され、また特許請求の範囲の記載と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含むものである。

【0049】

【発明の効果】本発明により、室温において非常に大きなトンネル磁気抵抗効果を示す磁性材料が得られ、この磁性材料を用いて磁気抵抗効果素子を形成することにより、MR比の非常に高い磁気抵抗効果素子を提供することが可能になる。さらには、この磁気抵抗効果素子を各

種磁気デバイスに应用することにより、高性能の磁気デバイスを得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 スピネルフェライトの構造を説明するための図である。

【図2】 本発明の実施の形態における磁気抵抗効果素子の構造を説明するための断面図である。

【図3】 本発明の実施の形態におけるグラニュー構造を有する磁気抵抗効果素子の構造を説明するための断面図である。

【図4】 （a）は、本発明の実施例1における磁気抵抗効果素子の構造を説明するための断面図であり、

（b）は、この磁気抵抗効果素子の磁気抵抗効果を測定した結果を示す図である。

【図5】 （a）は、本発明の実施例2における磁気抵抗効果素子の構造を説明するための断面図であり、

（b）は、この磁気抵抗効果素子の磁気抵抗効果を測定した結果を示す図である。

【図6】 （a）は、本発明の実施例3における磁気抵抗効果素子の構造を説明するための断面図であり、

（b）は、この磁気抵抗効果素子の磁気抵抗効果を測定した結果を示す図である。

【図7】 本発明の磁気抵抗効果素子を磁気ヘッドに应用した場合を説明するための図である。

【図8】 図7に示した再生ヘッド部分の断面図である。

【図9】 本発明の磁気抵抗効果素子を磁気センサに应用した場合を説明するための磁気センサの回路構成図である。

【図10】 本発明の磁気抵抗効果素子を磁気メモリに適用した場合の磁気メモリの回路構成図である。

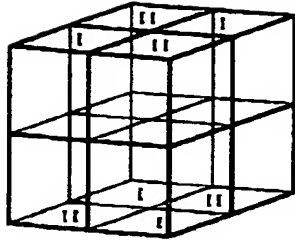
【図11】 本発明の磁気抵抗効果素子をMRAMに適用した場合のMRAMの回路構成図である。

【図12】 本発明の磁気抵抗効果素子をMRAMに应用した場合のMRAMのメモリセル部分の断面図である。

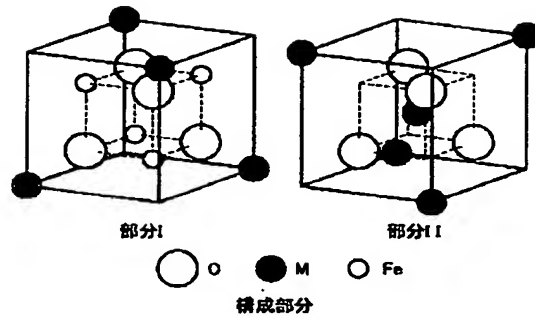
【符号の説明】

1 基板、2 導電体層、3 強磁性体層（固定層）、4 絶縁層、5 強磁性体層（フリー層）、6 導電体層、7 絶縁層、8 粒状の強磁性体層、9 反強磁性体層、10 TMR、21 コイル、22 基体、23 磁極、24 上磁極、26 記録ヘッド、31、35 シールド、32、34 電極層、33 永久磁石、41 シールド、51 ビットライン、52 ワードライン、53 ダイオード、60 基板、61 ビットライン、62 デジットライン、63 ワードライン（ゲート電極）、64 トランジスタ、65、66 ソース／ドレイン領域、67 コンタクトメタル、68 下地層。

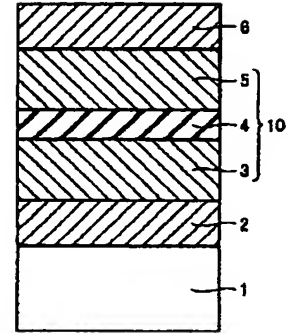
【图1】



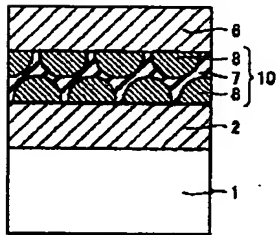
单位格子



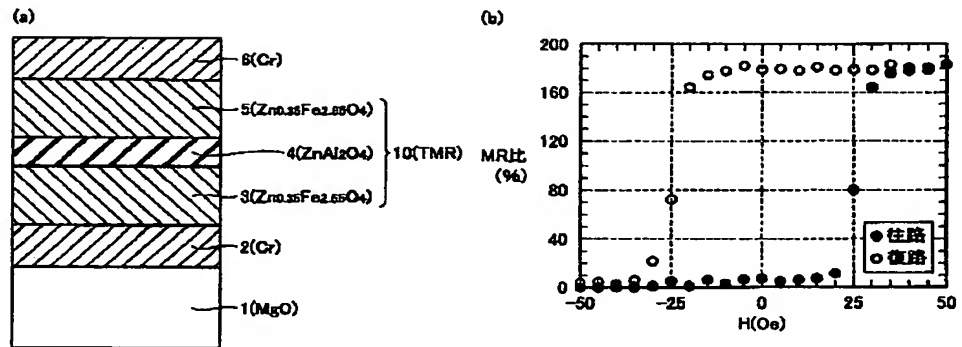
【图2】



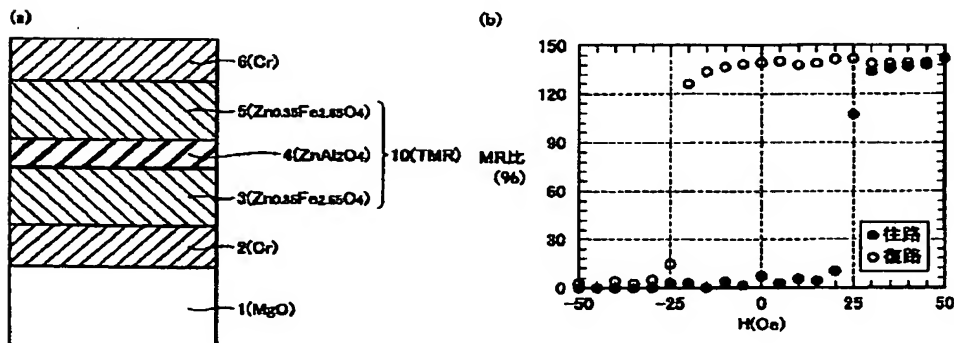
【图3】



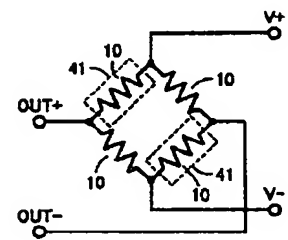
【图4】



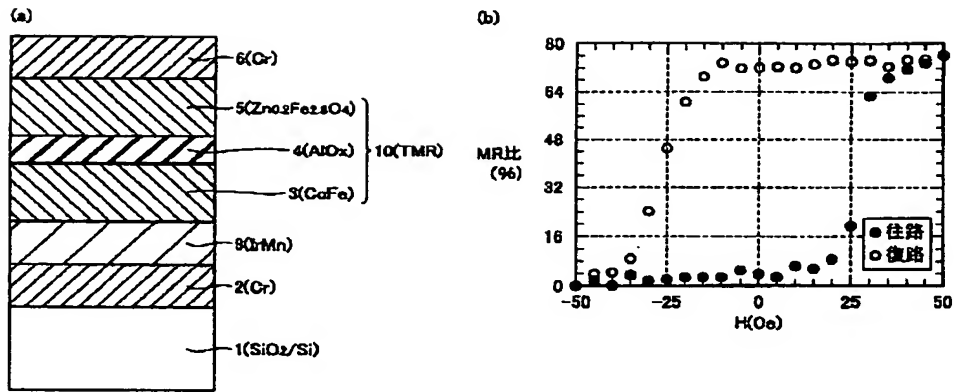
【图5】



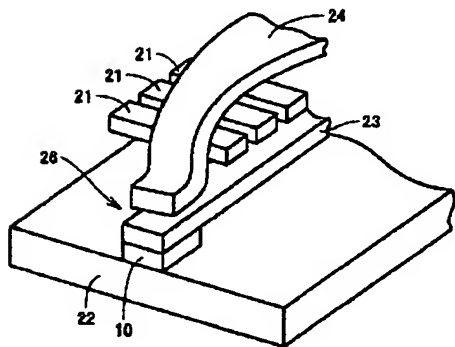
【图9】



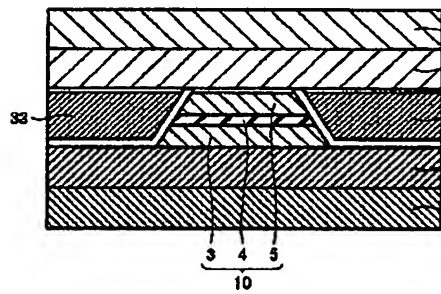
【図6】



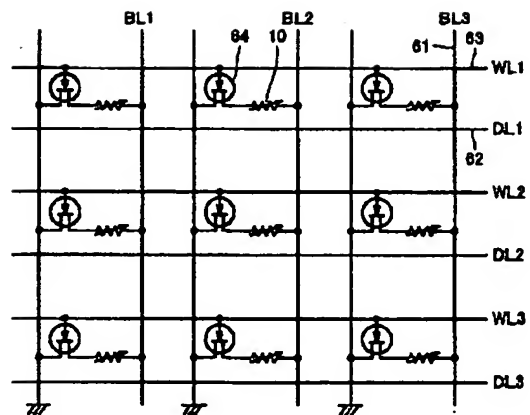
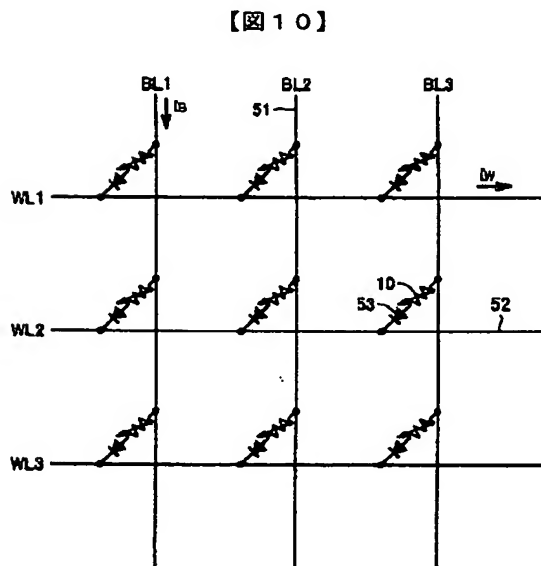
【図7】



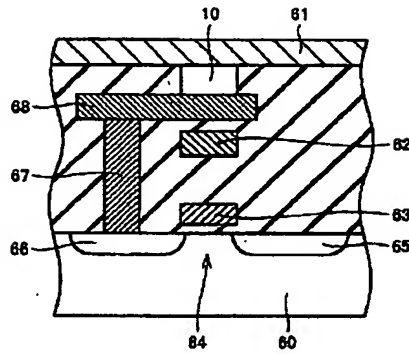
【図8】



【図11】



【図 12】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターコード (参考)

H 0 1 F 10/32

H 0 1 L 27/10

4 4 7

H 0 1 L 27/105

G 0 1 R 33/06

R

(72) 発明者 長永 隆志

(72) 発明者 猪俣 浩一郎

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三

宮城県仙台市青葉区栗生 1 丁目 7 番地の 12

菱電機株式会社内

F ターム (参考) 2G017 AA10 AD55

(72) 発明者 高田 裕

5D034 BA02

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三

5E049 AB04 BA12 BA16

菱電機株式会社内

5F083 FZ10 LA12 LA16

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.